

CONDUCTOR PASTE COMPOSITION FOR GREEN SHEET**Publication number:** JP3285965**Publication date:** 1991-12-17**Inventor:** YOKOYAMA HIROZO; OMOTE KOJI;
KAMEHARA NOBUO; NIWA KOICHI**Applicant:** FUJITSU LTD**Classification:****- international:** *H05K1/09; C09D5/24; H01B1/22;*
H05K1/09; C09D5/24; H01B1/22; (IPC1-7):
*C09D5/24; H01B1/22; H05K1/09***- European:****Application number:** JP19900083033 19900331**Priority number(s):** JP19900083033 19900331**Report a data error here****Abstract of JP3285965**

PURPOSE:To obtain the subject composition, containing a prescribed amount of at least either of hydrogenated castor oil and silicon oxide in a paste composition containing electrically conductive metallic powder, an organic binder and a solvent, excellent in leveling properties and useful as computers, etc. **CONSTITUTION:**The objective composition containing further at least either of hydrogenated castor oil (preferably having 2.0-5.0 iodine value) and silicon oxide (preferably having 0.01-1µm particle diameter) in an amount of 1-10wt.% based on the solid weight contained in a conductor paste composition for green sheets containing electrically conductive metallic powder (e.g. copper powder), an organic binder (e.g. polymethyl methacrylate resin) and a solvent (e.g. terpineol) therein.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-285965

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月17日

C 09 D 5/24
H 01 B 1/22
H 05 K 1/09

P Q W

A
Z

8016-4J
7244-5G
8727-4E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 グリーンシート用導体ペースト組成物

⑯ 特 願 平2-83033

⑰ 出 願 平2(1990)3月31日

⑱ 発 明 者 横 山 博 三 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 表 考 司 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 亀 原 伸 男 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑱ 発 明 者 丹 羽 紘 一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内
⑲ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

グリーンシート用導体ペースト組成物

2. 特許請求の範囲

1. 導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤を含んでなるグリーンシート用導体ペースト組成物において、水素添加ひまし油及び酸化ケイ素のうちの少なくとも一方を、該組成物に含まれる固形分の重量を基準として1～10重量%の量で更に含むことを特徴とするグリーンシート用導体ペースト組成物。

2. 導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤を含んでなるグリーンシート用導体ペースト組成物において、液体ポリエチレンワックス及びウレタン変性ポリエーテルのうちの少なくとも一方を、該組成物に含まれる固形分の重量を基準として0.1～5.0重量%の量で更に含むことを特徴とするグリーンシート用導体ペースト組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔 概 要 〕

コンピュータ用等の高密度実装基板に使われるガラスセラミックスのグリーンシート上にスクリーン印刷でパターン形成するための導体ペースト組成物に関し、

高密度実装の可能な多層ガラスセラミック回路基板をグリーンシート法で製造するのに使用することのできるレベリング性の向上した導体ペースト組成物を提供することを目的とし、

導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤を含んでなるグリーンシート用導体ペースト組成物において、水素添加ひまし油及び酸化ケイ素のうちの少なくとも一方を該組成物に含まれる固形分の重量を基準として1～10重量%の量で、又は、液体ポリエチレンワックス及びウレタン変性ポリエーテルのうちの少なくとも一方を該組成物に含まれる固形分の重量を基準として0.1～5.0重量%の量で更に含むように構成する。

特開平3-285965 (2)

〔産業上の利用分野〕

本発明は、コンピュータ用等の高密度実装基板に使われるガラスセラミックスのグリーンシート上にスクリーン印刷でパターン形成するための導体ペースト組成物に関する。

〔従来の技術〕

コンピュータ等に使用される素子は、ますます高密度化される傾向にあり、それに伴って素子を搭載する基板においても高密度配線が要求されるに至った。そのため、導体パターンの微細化が必要となってきた。導体パターンの微細化すなわちパターン幅の減少は、配線抵抗の上昇につながるため、これを回避するためにパターンの厚さを厚くする必要が生じている。

導体のパターン幅を小さく、しかも厚さを厚くする（高アスペクト比）必要を満足するために、使用する銅ペーストの粘度及びチクソトロピー指数を最適化し、あるいはスクリーン製版の乳剤を厚くしたりメッシュの角度を小さくするといった

ような、様々な方策が従来から講じられている。

従来の導体ペーストには、主成分である導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤のほかに、印刷時のペーストのチクソトロピー性を向上させるための添加剤として少量（0.5重量%以下）のチクソトロピー性付与剤（例えば水素添加ひまし油、酸化ケイ素粉末等）が添加されている。しかしながら従来のペーストは、印刷されたパターン表面を平らにならすことすなわちレベリングを良好に行うことまでは考慮されておらず、印刷パターン表面のレベリングは印刷後にそのまま室温で放置することによって行っていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

高密度実装を実現するためには、回路基板の多層化が不可欠である。従来から広く利用されているような、導体ペーストと絶縁体ペーストとを交互に印刷及び焼成して多層回路基板を製造する方法は、コンピュータに用いられるようなより多層化の進んだ回路基板の製造には不向きである。そ

こで最近では、導体パターンを印刷した必要数のグリーンシートを積層して一体焼成すること（グリーンシート法）により高密度実装可能な回路基板を製造する方法が採用されるようになってきた。

ところが、グリーンシート上に導体ペーストを印刷することに起因する新たな問題が持ち上がってきた。グリーンシートは予め焼成されている基材とは異なり、印刷された導体ペーストの溶剤分を吸収しやすく、印刷された導体パターンにスクリーンメッシュの跡がそのまま残ってしまう。すなわち、予め焼成された基材へ印刷する場合には基材への溶剤分の吸収を無視できるので、ペーストの粘度を1500ポアズ以下にしてパターンの表面を滑らかにすることが可能であるが、グリーンシートに印刷する場合には不可能である。パターンの表面が滑らかでない、すなわちレベリングが不良な状態では、電気抵抗及び特性インピーダンスにばらつきが生じ、信頼性の高い高密度実装多層回路基板の製造は望まない。

本発明は、高密度実装の可能な多層ガラスセラ

ミック回路基板をグリーンシート法で製造するのに使用することのできるレベリング性の向上した導体ペースト組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のグリーンシート用導体ペースト組成物は、一つは、導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤を含んでなるグリーンシート用導体ペースト組成物において、水素添加ひまし油及び酸化ケイ素のうちの少なくとも一方を、該組成物に含まれる固形分の重量を基準として1～10重量%の量で更に含むことを特徴とする組成物であり、そしてもう一つは、導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤を含んでなるグリーンシート用導体ペースト組成物において、液体ポリエチレンワックス及びウレタン変性ポリエーテルのうちの少なくとも一方を、該組成物に含まれる固形分の重量を基準として0.1～5.0重量%の量で更に含むことを特徴とする組成物である。

本発明でレベリング性を向上させるために使用

特開平3-285965 (3)

可能な添加物質は、導体ペーストの印刷時のチクソトロピー性を大きくするために従来から使用されている水素添加ひまし油（ヨウ素価2.0～5.0）、酸化ケイ素粉末（粒子径0.01～1 μ ）であり、あるいは液体のポリエチレンワックス（20℃における粘度1,000～10,000cP）、液体のウレタン変性ポリエーテル（20℃における粘度100～1,000cP）である。無機物質である酸化ケイ素は、焼成後に導体パターン中に残在して差支えない程度に使用可能である。これ以外の有機物質は、真空雰囲気中で焼成することにより分解して導体パターン中に残らない。

水素添加ひまし油や酸化ケイ素粉末のような従来からチクソトロピー性を大きくするために導体ペーストに0.5重量%以下の量を添加して用いられている物質を使用する場合には、これらの使用量は、それが添加されるべき組成物中の固形分の重量を基準として、1～10重量%、好ましくは2～8重量%である。これらの物質は単独で使用してもよく、両者の合計量が上述の範囲内に入るよ

うに組み合わせて使用してもよい。あるいはまた、ポリエチレンワックス、変性ポリエーテルを使用する場合の使用量は、これらが添加されるべき混合物中の固形分の重量を基準として、0.1～5.0重量%、好ましくは0.4～2.0重量%である。これらの物質は単独で使用してもよく、両者の合計量が上述の範囲内に入るように組み合わせて使用してもよい。グリーンシートに印刷された導体ペースト組成物のレベリング性は、上述の添加物質の使用量が上述の範囲内にある場合に良好となり、これらの範囲をはずれるにつれて不良になる。

本発明の導体ペースト組成物を構成する主成分である導電性金属粉末、有機バインダ及び溶剤は、通常の導体ペーストで使用されるいずれの物質でも差支えない。金属粉末の代表例は銅粉末であり、このほかにAgやAg/Pd等の粉末を使用することができる。有機バインダとしては、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂やエチルセルロース等を用いることができる。また、溶剤としては、テレピネオール、ブチルカルビトールアセテート等

の高沸点有機溶剤及びメチルエチルケトン、アセトン等の低沸点有機溶剤を使用することができる。

本発明の導体ペースト組成物は、上記以外の任意の成分を含有することもできる。例えば、グリーンシート上に印刷された導体ペースト中の銅粉末が焼成中にグリーンシートガラスセラミックス成分よりもずっと早いうちに焼結してしまうのを防ぐために、銅粉末の焼結を遅らせる目的で添加される酸化第二銅粉末を含有することができる。レベリング性を向上させるための添加物質が、印刷時のペースト組成物のチクソトロピー性の向上には役立たないポリエチレンワックスや変性ポリエーテル等である場合には、本発明の導体ペースト組成物は印刷時のチクソトロピー性を増大させるための例えば水素添加ひまし油のような物質を含有することができる。この場合のチクソトロピー性付与剤の量は、それが添加されるべき混合物中の固形分の重量を基準として0.5重量%程度で十分である。

本発明の導体ペースト組成物の調製は、次のよ

うにして行うことができる。すなわち、導電性金属粉末、有機バインダ、溶剤（高沸点溶剤及び低沸点溶剤からなる）、レベリング性向上添加剤、そしてその他の任意の添加剤を一括にして、ボールミルでミリング処理する。次いで、らいかい機で低沸点溶剤を飛散させ、そして更に三本ロールミルで混練する。

本発明の導体ペースト組成物によるグリーンシート上の導体パターンの形成は、次のようにして行うことができる。すなわち、成形したグリーンシート上にスクリーンメッシュを介して導体ペースト組成物をスクリーン印刷し、そして室温で放置した後、昇温して乾燥させる。こうして形成された導体パターン表面の粗さは、13 μ （触針法の表面粗さ計による最大高さ（ R_{max} ）の値）以下であって、十分にレベリングされている。

〔作 用〕

本発明の導体ペースト組成物中に存在するレベリング性を向上させるための添加物質は、印刷さ

特開平3-285965 (4)

れた導体パターン表面のレベリングが本質的に容易でないグリーンシート上に導体ペースト組成物を印刷した場合に、その後のレベリングを容易にしてパターン表面をより平らにならし、結果として印刷導体配線の電気抵抗及び特性インピーダンスのばらつきを抑制する働きをする。

〔実施例〕

次に、最も一般的である銅ペースト組成物の実施例を説明する。

まず、グリーンシートを次のようにして作製した。すなわち、粒子径4 μ mのホウケイ酸ガラス230g、粒子径4 μ mのアルミナ230g、粒子径4 μ mの石英ガラス230g、PMMA樹脂80g、ジブチルフタレート30g、アセトン120g、メチルエチルケトン530gをボールミルに入れ、16時間ミリングした。次いで、ドクターブレード法で厚さ0.3mmのグリーンシートを成形し、そして乾燥させた後に、150mm²の大ききで打ち抜いた。

の結果を第1表に示す。

実施例2

レベリング性向上添加剤として水素添加ひまし油の代りに粒子径1 μ mの酸化ケイ素粉末を1~30g（銅粉末及び酸化第二銅粉末の合計重量を基準として0.5~15重量%）添加したことを除き、実施例1と同様に銅ペースト組成物を調製してグリーンシート上に印刷し、乾燥させた後に表面粗さを測定した。結果をやはり第1表に示す。

実施例3

水素添加ひまし油をレベリング性向上添加剤としてではなく印刷時のチクソトロピー性付与剤として1g（固形分の合計重量の0.5%）添加し、そしてレベリング性向上添加剤として液体のポリエチレンワックス（20℃の粘度10,000cP）を0.1~14g（固形分の合計重量の0.05~7%）添加したことを除き、実施例1の手順を繰り返した。測定された導体パターンの表面粗さを第1表に示す。

実施例4

レベリング性向上添加剤を液体のウレタン変性

実施例1

粒子径4 μ mの銅粉末150g、酸化第二銅粉末50g、ポリメタクリル酸メチル樹脂2g、テレピネオール35g及びメチルエチルケトン150gからなる混合物に1~30g（該混合物中の固形分すなわち銅粉末及び酸化第二銅粉末の合計重量を基準として0.5~15重量%）の範囲内で水素添加ひまし油（ヨウ素価2.5）を添加した組成物を、ボールミルでもって72時間ミリング処理した。次いで、らいかい機で処理して上記組成物からメチルエチルケトンを飛散させ、そして更に三本ロールミルでもって30回混練して、水素添加ひまし油含有量の異なる銅ペースト組成物を調製した。

これらの銅ペースト組成物を、先に成形して打ち抜いたグリーンシート上に325メッシュのステンレススクリーンメッシュを介してスクリーン印刷した。その後、各グリーンシートを室温で10分間放置し、そして80℃で20分間乾燥させた。こうして得られたグリーンシート上の印刷パターン表面の粗さを、触針法の表面粗さ計で測定した。そ

ポリエーテル（20℃の粘度1,000cP）0.1~14g

（固形分の合計重量の0.05~7%）に替えたことを除いて、実施例3と同様であった。導体パターンの表面粗さの測定結果を第1表に示す。

特開平3-285965 (5)

第 1 表

| 水素添加ひまし油 | | 酸化ケイ素 | | ポリエチレンワックス | | 変性ポリエーテル | |
|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| 添加量 (wt%) | 表面粗さ $R_{a\mu m}$ (μm) | 添加量 (wt%) | 表面粗さ $R_{a\mu m}$ (μm) | 添加量 (wt%) | 表面粗さ $R_{a\mu m}$ (μm) | 添加量 (wt%) | 表面粗さ $R_{a\mu m}$ (μm) |
| 0.5 | 20 | 0.5 | 20 | 0.05 | 20 | 0.05 | 20 |
| 1.0 | 10 | 1.0 | 12 | 0.1 | 11 | 0.1 | 13 |
| 2.0 | 6 | 2.0 | 8 | 0.4 | 9 | 0.4 | 9 |
| 4.0 | 4 | 4.0 | 5 | 1.0 | 6 | 1.0 | 7 |
| 8.0 | 2 | 8.0 | 3 | 2.0 | 6 | 2.0 | 7 |
| 10.0 | 8 | 10.0 | 10 | 5.0 | 10 | 5.0 | 12 |
| 15.0 | 15 | 15.0 | 16 | 7.0 | 17 | 7.0 | 17 |

第1表の結果中、水素添加ひまし油及び酸化ケイ素の添加量0.5重量%の組成物は、これらの物質を印刷時のチクソトロピー性向上のために用いた従来公知の銅ペースト組成物に相当し、この場合の印刷されたパターン表面の粗さは20 μm であることが分る。これに対して、水素添加ひまし油又は酸化ケイ素の添加量を0.5重量%より以上に増加させて1.0重量%にすると、思いも寄らぬことに導体パターン表面のレベリング性が向上して表面粗さが半分程度まで低下し、更に増加させた2.0～8.0重量%の添加量の範囲では表面粗さは10～40%まで低下し、添加量をもっと増加させると表面粗さはそれ以上低下することなく次第に増大する。このような傾向は、ポリエチレンワックス又は変性ポリエーテルを用いた場合にも当てはまり、これらの物質の場合には水素添加ひまし油や酸化ケイ素の場合よりも少ない添加量で良好なレベリング性を得ることができる。すなわち、これらの物質の場合には、0.1重量%の添加量で導体パターンの表面粗さが従来の半分近くまで低下

し、更に0.4～2.0重量%の添加量の範囲で極小となり、2.0重量%を超えると表面粗さは次第に増加する。

本発明の銅ペースト組成物により形成された表面のレベリングの良好な導体パターンを有するグリーンシートからは、高密度実装の要望に十分応えることのできる多層回路基板を製造することができた。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の導体ペースト組成物を用いることによって、グリーンシート上に印刷された導体パターン表面の良好なレベリングが可能になり、導体パターンの電気抵抗及び特性インピーダンスのばらつきを効果的に低減させることができるようになる。このように表面のレベリングの良好な導体パターンを有するグリーンシートからは、コンピュータ等のための多層化の一層進んだ高密度実装の可能な信頼性の高い回路基板を製造することが可能になる。